

DETERGENT COMPOSITION

Patent Number: JP59135293
Publication date: 1984-08-03
Inventor(s): OOTANI TADATERU; TOSAKA MASAKI; SAITOU SHIYOUJI
Applicant(s): KAO CORP
Requested Patent: ☐ JP59135293
Application Number: JP19830008504 19830121
Priority Number(s): JP19830008504 19830121
IPC Classification: C11D3/37
EC Classification:
Equivalents: JP1792760C, JP5000439B

Abstract

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—135293

⑬ Int. Cl.³
C 11 D 3/37

識別記号

庁内整理番号
6660—4H

⑭ 公開 昭和59年(1984)8月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 洗浄剤組成物

船橋市行田町 8

⑯ 特 願 昭58—8504

⑰ 発 明 者 齊藤省治

船橋市行田町 8

⑱ 出 願 昭58(1983)1月21日

⑲ 出 願 人 花王石鹼株式会社

⑳ 発 明 者 大谷直暉

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁
目 14 番 10 号

船橋市山手 2 丁目 9 番 1—105

㉑ 発 明 者 登坂正樹

㉒ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1 発明の名称

洗浄剤組成物

2 特許請求の範囲

1 カチオン性ビニルモノマー単位、アニオン性ビニルモノマー単位及びノニオン性ビニルモノマー単位からなり、カチオン性ビニルモノマー単位を少なくとも 10 モル% 以上、アニオン性ビニルモノマー単位を少なくとも 10 モル% 以上、及びノニオン性ビニルモノマー単位を少なくとも 10 モル% 以上含む両性共重合ポリマーを含有することを特徴とする洗浄剤組成物

2 カチオン性ビニルモノマー単位とアニオン性ビニルモノマー単位とのモル比が 1 : 2 ~ 2 : 1 であり、カチオン性ビニルモノマー単位とアニオン性モノマー単位の合計とノニオン性ビニルモノマー単位とのモル比が 90 : 10 ~ 20 : 80 である特許請求の範囲第 1 項記載の洗浄剤組成物

3 洗浄成分として一種以上の界面活性剤を含有する特許請求の範囲第 1 項記載の洗浄剤組成物

3 発明の詳細な説明

本発明は特定の両性ポリマーを含有する洗浄剤組成物に関する。更に詳しくは、カチオン性ビニルモノマーとアニオン性ビニルモノマー^とノニオン性ビニルモノマーとを共重合して得た、特定の両性ポリマーを含有せしめることによって、洗浄性能が大幅に向上した洗浄剤組成物に関する。

従来、ポリマーは種々の目的で洗浄剤系の添加剤として用いられてきた。たとえば、増粘剤、安定化剤、保護コロイド剤、ビルダー、柔軟剤、カプセル化剤、濁り剤、パール化剤、皮膚及び毛髪保護剤等として、洗浄剤に添加した系は知られている。併しながらそれらの用い方は、高分子の特性として一般に認識されてきた性質を単に利用したものにはすぎなかつた。

ところが、本発明者らは洗浄剤系へのポリマ

一の新規な応用に関し検討するうちに、驚くべきことに、特定のポリマーが、特に界面活性剤と共存することにより、洗浄剤組成物の洗浄性能等を大幅に向上せしめ得る事実を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明はカチオン性ビニルモノマーとアニオン性ビニルモノマーとノニオン性ビニルモノマーとの共重合により得られる、特定の両性ポリマーを洗浄剤組成物中に含有せしめてなるものであるが、その洗浄効果からみて、本発明における両性ポリマーの効果は、分散効果等の従来知られている洗浄とは直接関係のない高分子界面活性剤の効果とは、全く異質のものである。

即ち本発明に使用される両性共重合ポリマーはカチオン性ビニルモノマー単位、アニオン性ビニルモノマー単位及びノニオン性ビニルモノマー単位からなり、カチオン性ビニルモノマー単位を少なくとも10モル%以上、アニオン性ビニルモノマー単位を少なくとも10モル%以

上及びノニオン性ビニルモノマー単位を少なくとも10モル%以上含む両性共重合ポリマーである。

上記本発明にかかる両性ポリマーは、カチオン性ビニルモノマーとアニオン性ビニルモノマーとノニオン性ビニルモノマーとを共重合させることにより得られる。これらの両性ポリマーは公知の方法で製造され得る。即ち溶媒として水又は低級アルコールが一般的に使用され、開始剤としてはペルオキシ二硫酸カリウムやペルオキシ二硫酸カリウム-亜硫酸水素ナトリウム、過酸化水素- Fe^{2+} 系アソビスイソブチロニトリル等が用いられ得る。得られた共重合体はそのままか、精製して使用される。精製方法としては、透析法や再沈殿法がある。

本発明の共重合両性ポリマーはカチオン性ビニルモノマー構造単位とアニオン性ビニルモノマー構造単位とノニオン性ビニルモノマー構造単位とからなり、各構造単位を夫々少なくとも10モル%以上含有する分子量1,000~

3,000,000の両性ポリマーであつて、アニオン性ビニルモノマー単位とカチオン性ビニルモノマー単位との比がモル比で $1/2 \sim 1/1$ で、カチオン性ビニルモノマーとアニオン性ビニルモノマーの合計とノニオン性ビニルモノマーとの比が $90/10 \sim 20/80$ (モル比)であることが好ましい。本発明に用いる上記ポリマーは例えば上記アニオン性ビニルモノマーとカチオン性ビニルモノマーとノニオン性ビニルモノマーとの所定の割合の混合物を水もしくは低級アルコール等の溶媒中で重合開始剤を用い通常窒素気流下で重合せしめて得られる。重合温度は一般に室温 $\sim 90^{\circ}\text{C}$ で、2 ~ 24 時間反応を行ない、好ましくは3,000 $\sim 1,000,000$ の分子量の共重合体得られる。又得られた重合体はアルカリ金属水酸化物、アジモニア、或はアルカノールアミンを反応させて塩とするとも出来る。

使用するアニオン性モノマーとしては、塩合性不飽和基を有するアニオン性モノマーの全て

が適用され得る。例えばアクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、アコニツト酸、ヒドロキシアクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、ステレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

使用するカチオン性モノマーも、重合性不飽和基を有するものであればよく、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルメタアクリレート、ジプロピルアミノエチルメタアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタアクリルアミド、アリルジメチルアミン、アリルジエチルアミン、アリルジプロピルアミン、メタアリルジメチルアミン、メタアリルジエチルアミン、メタアリルジプロピルアミン及びこれらのメチル、エチル又はプロピル化物等の4級化合物が挙げられる。

使用するノニオン性モノマーとしては、重合

性不飽和基を有するノニオン性モノマーの全てが適用され得る。例えばアクリル酸メチル、エチル及びブチルの如きアクリル酸アルキルエステル、メタアクリル酸メチル、エチル及びラウリルの如きメタアクリル酸アルキルエステル、アクリル酸及びメタアクリル酸のヒドロキシエチルエステルの如きアクリル酸及びメタアクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、酢酸ビニルの如きビニルアルコールの脂肪酸エステル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、スチレン、ビニルピロリドン、イタコン酸エステル、アコニット酸エステル、無水マレイン酸エステル、フマル酸エステル等が挙げられる。

以上のカチオン性モノマー、アニオン性モノマー及びノニオン性モノマーは夫々2種以上選ぶことが出来る。

本発明の洗浄剤組成物は上記両性ポリマーを一般に0.01～10重量%、好ましくは0.05～5%含有する。

のカチオン性界面活性剤、アルキルイミダゾール誘導体、ジメチルアルキルベタイン、ジメチルアルキルスルホベタイン等の両性界面活性剤等が挙げられるが、本発明に係る両性ポリマーはこれらの界面活性剤に対し0.02～50重量%、好ましくは0.25～25重量%の割合で使用される。尚界面活性剤量は洗浄剤の使用目的に応じて適量地使用出来、本発明の実施に当つては界面活性剤を使用しないこともあり得る。

尚本発明の洗浄剤組成物のその他の成分としてはモノアルコール、ジアルコール、グリセリン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤、ベンゼンスルホン酸塩、パラトルエンスルホン酸塩、メタキシレンスルホン酸塩、尿素等のヒドロトロブ剤、キレート剤、防腐剤、色素、香料、紫外線吸収剤、酸化安定剤、濁り剤、増粘剤等が使用される。又本発明の洗浄剤組成物の形態は水を加えて液体洗浄剤とするのが一般的であるが、固体洗浄剤とすることも出来

又洗浄剤組成物中には洗浄成分として界面活性剤を含有するが、本発明で用いることのできる界面活性剤は通常のアニオン性、非イオン性、カチオン性、両性界面活性剤が、その使用目的に応じて使用される。かかる界面活性剤としてはアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルポリオキシエチレン硫酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルグリセリルエーテルスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルカルボン酸塩、アルケニルコハク酸塩、N-アシルザルコシネート、アルキルポリオキシエチレンカルボキシメチル化物の塩、アルキルリン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、脂肪酸ジエタノールアミド、ジメチルアルキルアミノオキシド、アルキルポリオキシエチレン、アルキルアリアルポリオキシエチレン等の非イオン性界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキル-(N-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウム塩等

る。

本発明の洗浄剤組成物は、金属、機械、船舶、織物、ガラス器具、食品、食器、繊維、家庭用品等の洗浄剤及びシャンプー基材として使用出来る。かかる洗浄剤に要求される性能としては洗浄力、増泡性、すすぎ性(泡ぎれ性、手の感触等)等があげられるが、本発明に於ては両性ポリマーの添加量が増す程洗浄力等の性能が顕著に向上する。併しながら余り大量に添加すると安定性、粘度等の製品物性に悪影響を及ぼす恐れがある。

以下本発明を両性ポリマーの合成例及び実施例について説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

合成例1～5

攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入管および温度計を備えた1ℓのフラスコにエタノール300g、ジメチルアミノエチルメタクリレート15.6g、アクリル酸72g、メタクリル酸メチル100gを仕込み、攪拌下、室温で30

分間系内窒素置換の後、エタノール2.0gに溶解したアソビスイソブチロニトリル2.5gを添加した。系を78℃まで升温し、さらに10時間反応させた。次で反応混液を室温まで冷却し、約3gのアセトン中に注いで沈殿してくるポリマーをろ別する。減圧乾燥後の重量は3.21gであり、重合収率は98%であった。

以上の合成例1と全く同様にして次の第1表に示すカチオン性モノマーとアニオン性モノマーとノニオン性モノマーとを同表に示す仕込みモル数で共重合させた。

第1表

合成例	カチオン性モノマー	アニオン性モノマー	ノニオン性モノマー	カチオン/アニオン/ノニオンの仕込みモル数
1	DMAEMA	AA	MMA	1/1/1
2	TMAEMA	AA	LMA	1/1/1
3	DEAEMA	MA	HEMA	1/1/1
4	EDMAEMA	MA	AAAM	1/1/1
5	DMAEMA	MA	AN	1.5/0.9/0.6

2.5cm)に塗布したものを洗剤10g、水20gをしみ込ませたスポンジでこすり洗いし、もはや皿より牛脂が滑らかに取れなくなる迄の洗浄された皿の枚数をもって示す。

ロ) 起泡力

汚れ成分として市販のバターを洗剤濃度0.5%の洗剤溶液に0.1%添加した時の起泡力を測定する。測定法は直径5cmのガラス円筒にバターを添加した上記洗剤溶液40ccを入れ、10分間回転攪拌を行ない、停止直後の泡高を測定する。

ハ) 水はじき

市販の200mlのガラスコップをクレンジー等で良く洗い、水がはじかない事を確認した後、イオン交換水ですすぎ乾燥させる。このコップに1%水溶液150mlを入れ、30分間回転攪拌を行なった後、水溶液を流す。次にコップに水道水200mlを入れ30秒静置後水を流す。これを3回繰返す。4回目水を流した時の水はじき具合及び1日放置後

第1表中の略号の説明

AA	アクリル酸
MA	メタアクリル酸
DMAEMA	ジメチルアミノエチルメタアクリレート
DEAEMA	ジエチルアミノエチルメタアクリレート
TMAEMA	DMAEMAの塩化メチルによる四級化物
EDMAEMA	DMAEMAのジエチル硫酸による四級化物
MMA	メタアクリル酸メチル
LMA	ラウリルメタアクリレート
HEMA	ヒドロキシエチルメタアクリレート
AAAM	アクリルアミド
AN	アクリロニトリル

以下、第1表に示した合成例1～5のポリマーを洗浄剤組成物中に用いた実施例を示すが、実施剤中の洗浄剤の諸性能の試験法は次の如くである。

<試験法>

イ) 洗浄力

牛脂に指示薬としてスタンⅢ(赤色色素)を0.1%添加し、この5gを磁性の皿(直径

のコップの仕上り状態を観察する。

ロ) すすぎ

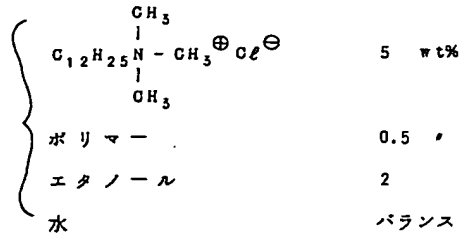
洗剤濃度0.25%(温度20℃)の水溶液100ccを500cc分液ロートに採り、一定回数振とうする。液を流し出し泡量を測定する。次にすすぎ水50cc(温度20℃)を流し込み、分液ロートをゆつくり10回転させる。これを繰返し、泡が消滅するまでの回数をもすすぎ回数とする。

実施例1

直鎖アルキルベンゼンスルホネート	20wt%
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	5
ポリマー	1
水	バランス

の配合で液体洗剤をつくり、その洗浄力、起泡力、すすぎ性を測定した。その結果を第2表に示す。

実施例 2



の配合で液体洗剤をつくり、その水はじきテストを行なった。その結果を第3表に示す。

第3表

ポリマー	水はじき
なし	大変はじく
合成例1	はじかない
、 3	、
、 5	、

実施例 3

< 泡の嗜好性の試験方法 >

女性30名により、洗浄力試験方法と同様の方法で洗浄した際の泡の嗜好性をA、B2種の

第2表

ポリマー	洗浄回数(枚)	起泡力(mm)	すすき	
			泡の量(ml)	すすき回数(回)
なし	2	55	400	6
合成例1	5~6	75	300	3~4
、 2	4~5	80	350	4
、 3	5	80	350	4~5
、 4	5~6	85	350	4~5
、 5	6~7	80	350	4

洗浄剤組成物の一対比較法で調査した。

評価法 +2 Aが好き

+1 Aがやや好き

0 どちらとも言えない

-1 Bがやや好き

本発明洗浄剤組成物(A)の配合は次の如くであり、比較洗浄剤組成物(B)はこの配合でポリマーを含まないものであつた。

アルキルエーテルサルフェート	20 wt%
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	5
エタノール	5
ポリマー	0.3
水	バランス

試験結果を第4表に示す。

第4表

洗浄剤(A)	+2	+1	0	-1	-2	洗浄剤(B)	判定
ポリマー合成例1	11	13	4	2	0 (名)	ポリマーなし	(A)は(B)に対して+33
ポリマー合成例2	8	10	7	4	1	、	+20
ポリマー合成例3	10	7	8	5	0	、	+22

出願人代理人 古 谷 馨